

*М. В. ВЕДЬ*, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

*І. Ю. ЄРМОЛЕНКО*, інженер, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

*М. Д. САХНЕНКО*, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

*Д. І. ЛЮБИМОВ*, бакалавр, НТУ "ХПІ", м. Харків, Україна

## **ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО РОЗЧИНЕННЯ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ВОЛЬФРАМУ**

Досліджено вплив концентрації пірофосфатів і цитратів на швидкість анодного розчинення сплаву ВК-10. Для інтенсифікації процесу запропоновано використовувати полілігандні електроліти, яким притаманна диференційована спорідненість до складових сплаву. Значення енергії активації свідчить про кінетичний контроль процесу.

Исследовано влияние концентрации пирофосфатов и цитратов на скорость анодного растворения сплава ВК-10. Для интенсификации процесса предложено использовать полилигандные электролиты, которым присуще дифференцированное сродство к компонентам сплава. Значение энергии активации свидетельствует о кинетическом контроле процесса.

Phosphate and citrate concentration effect on WC-10 alloy anodic dissolution is studied. Polyaleagand electrolytes demonstrating different complementary for alloy components were proposed for process intensification. Activation energy value testifies the process kinetic controlling.

Вольфрам досить широко використовують як легувальний елемент для забезпечення червонотривкості швидкоріжучих сталей типу Р9 – Р18 (вміст вольфраму 9 – 18 %); підвищення жаротривкості сплавів нікелю (вміст вольфраму 1 – 9 %); отримання твердих сплавів карбіду вольфраму з кобальтом ВК3 – ВК10 (вміст кобальту 3 – 10 %) для хірургічних, різальних інструментів, лопаток турбін тощо [1]. Крім того відомо, що оксиди вольфраму виявляють каталітичні властивості та застосовуються як складова контактів у реакціях неорганічного синтезу [2]. Однак, сам метал відносять до рідкісних елементів, тобто сировинна база його досить обмежена, а в Україні – навіть відсутня. Тому певну увагу дослідників привертає рециклінг сплавів вольфраму, організований таким чином, щоб продукти переробки вихідного брухту та вторинної сировини безпосередньо можна було використовувати для синтезу нових вольфрамвмісних матеріалів.

З огляду на такий підхід досить перспективними вбачаються електрохі-

мічні методи, які дозволяють здійснити селективне розділення компонентів сплаву при низьких витратах енергії та використанні досить нескладного серійного обладнання. Попередні дослідження авторів дозволили обґрунтувати склад електроліту для анодного розчинення сплавів вольфраму [3]. Але нагальною залишається проблема інтенсифікації процесу як за рахунок варіювання температурного режиму, так і характеру поляризації. Саме розв'язанню такого завдання і присвячено роботу.

*Методика експерименту.* Досліджували процеси анодного розчинення сплаву вольфраму ВК-10, який містить до 90 % карбіду вольфраму. Вміст елементів визначали рентгенівським флуоресцентним методом із застосуванням портативного універсального технічного спектрометра "Спрут". Поверхню зразків обробляли механічно, знежирювали технічною содою та ретельно промивали дистильованою водою. Як робочі розчини використовували лужні електроліти на основі пірофосфату калію або цитрату натрію [3], величину рН корегували додаванням натрію гідроксиду. Поляризаційні вимірювання здійснювали з використанням потенціостату ПИ-50-1.1 з програматором ПР-8 при швидкості розгортання потенціалу 2 мВ/с. Дослідження проводили в скляній комірці за трьохелектродною схемою із застосуванням аргентум-хлоридного напівелемента ЕВЛ-1М1 як електрода порівняння та катода з нержавіючої сталі марки Х18Н10Т. Реєстрацію вихідних параметрів проводили за спеціально розробленою програмою "Поляризація" на ЕОМ.

*Результати та їх обговорення.* Попередні дослідження [4] довели, що використання лігандів (пірофосфат- та цитрат-іонів), які утворюють комплекси с кобальтом та сприяють залуженню електроліту за рахунок гідролізу, суттєво прискорює процес анодного розчинення сплавів вольфраму. Однак, було встановлено необхідність додавання певної кількості активаторів (хлоридів) до пірофосфатного електроліту з метою подолання явища пасивації. З іншого боку, ненульова вірогідність утворення змішаних хелатних комплексів вольфраматів з пірофосфатами та обмежена розчинність останніх викликають необхідність зниження концентрації і пошуку нових шляхів інтенсифікації процесу. Одним з найефективніших підходів вважається використання полілігандних електролітів, тим більше, що у складових досліджуваних сплавів спостерігається диференційована спорідненість до лігандів: кобальт утворює більш міцні комплекси з пірофосфат-іонами, а вольфрамати – гетероядерні комплекси з цитратами [5].

За результатами поляризаційних вимірювань у розчинах пірофосфатів

варійованої концентрації (табл.1) встановлено, що максимальний струм, а, відповідно, і швидкість розчинення ВК-10 отримано у розчині з вмістом  $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$  1 моль/дм<sup>3</sup>. Така концентраційна залежність характеристичних параметрів анодного процесу цілком логічна. Оскільки при низьких концентраціях пірофосфату зменшується здатність до утворення координаційно насичених і більш міцних комплексів з кобальтом, а при високих – перевищується добуток розчинності відповідних речовин.

Таблиця 1

Характеристичні параметри розчинення сплаву ВК-10 у пірофосфатному електроліті

| Концентрація $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ , моль/дм <sup>3</sup> | Стаціонарний потенціал $E_c$ , В | Потенціал піку $E_p$ , В | Густина струму піку $j_p$ , А/дм <sup>2</sup> |
|-----------------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|
| 0,10                                                            | -0,37                            | 0,058                    | 0,070                                         |
| 0,25                                                            | -0,36                            | 0,055                    | 0,067                                         |
| 0,50                                                            | -0,34                            | 0,044                    | 0,072                                         |
| 1,00                                                            | -0,36                            | 0,020                    | 0,120                                         |
| 3,00                                                            | -0,40                            | -0,040                   | 0,033                                         |

На відміну від пірофосфатів, цитрати не схильні до формування нерозчинних сполук, але для них також виявлено концентраційні залежності характеристичних параметрів анодного процесу (табл. 2).

Таблиця 2

Характеристичні параметри розчинення сплаву ВК-10 у цитратному електроліті

| Концентрація $\text{Cit}^{3-}$ , моль/дм <sup>3</sup> | Стаціонарний потенціал $E_c$ , В | Потенціал піку $E_p$ , В | Густина струму піку $j_p$ , А/дм <sup>2</sup> |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------|
| 0,250                                                 | -0,36                            | 0,19                     | 0,13                                          |
| 0,500                                                 | -0,29                            | 0,28                     | 0,17                                          |
| 0,625                                                 | -0,35                            | 0,36                     | 0,13                                          |

Отримані результати свідчать, по-перше, що використання цитратного електроліту суттєво інтенсифікує розчинення сплаву; а, по-друге, максимальна швидкість спостерігається у розчині з концентрацією іонів  $\text{Cit}^{3-}$  0,5 моль/дм<sup>3</sup>. Виходячи з отриманих результатів, був запропонований полілігандний електроліт на основі пірофосфату і цитрату, ефективність якого майже на порядок величини перевищує монолігандні системи. Анодний вихід за струмом значно більший 100 %, що свідчить про перебіг як електрохімічного, так і хімічного окиснення компонентів сплаву і відсутність явища пасивації.

За результатами температурно-кінетичних досліджень (рис.) встановлено енергію активації  $E_a$  процесу анодного розчинення сплаву ВК-10, яка становить близько 50 кДж/моль, що відповідає кінетичному контролю.

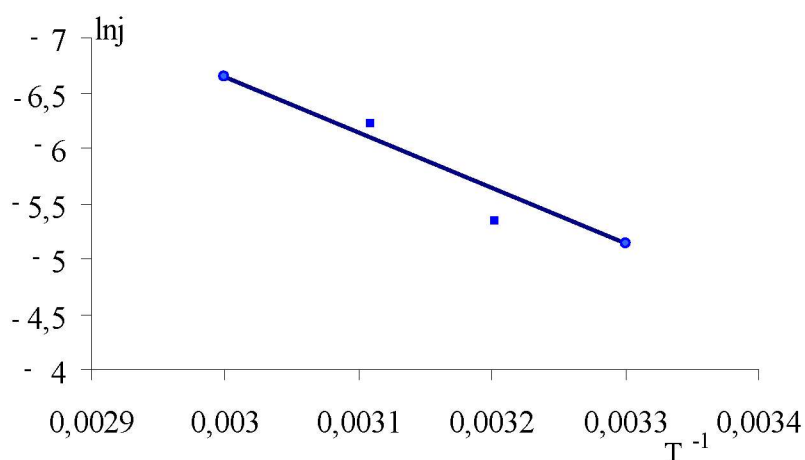


Рисунок – Залежність логарифму густини струму від зворотної температури

Такий висновок є цілком прогнозованим, оскільки при окисненні окремих складових сплаву відбувається перенос бруто або стадійно 6 – 10 електронів. Отже зростання температури сприятиме прискоренню, зокрема, хімічної реакції. Дійсно, при підвищенні температури полілігандного електроліту до 50 °С швидкість розчинення сплаву зростає, але подальший розігрів не є доцільним з огляду на енергетичні витрати та ефективність процесу.

### **Висновки.**

Інтенсифікація анодного розчинення сплаву ВК-10 досягається при використанні полілігандного електроліту за рахунок диференційованої спорідненості сплавотвірних компонентів до різних лігандів та одночасного перебігу електрохімічних і хімічних реакцій.

Енергія активації анодного процесу  $E_a=50$  кДж/моль свідчить про кінетичний контроль процесу.

**Список літератури:** 1. Елисеев Ю.С. Химико-термическая обработка и защитные покрытия в авиадвигателестроении / Ю.С. Елисеев, Н.В. Абраимов, В.В. Крымов: учеб. пособие для вузов. – М.: Высш. Шк., 1999. – 525 с. 2. Попова Н.М. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / Н.М. Попова. – М.: Химия, 1991. – 176 с. 3. Патент 50653 Україна, МПК C22B 34/36, C25B 1/00. Електроліт для швидкісного розчинення сплавів вольфраму / М.Д. Сахненко, М.В. Ведь, І.Ю. Єрмоленко, М.С. Панкратьєва; заявник і патентовласник Національний технічний університет "Харківський політехнічний інститут". – № u200909621; заяв. 21.09.2009; опубл. 25.06.2010, Бюл. № 12. 4. Ведь М.В. Анодна поведінка вольфрамвмісних сплавів у лужних компле-

кських електролітах / [М.В. Ведь, М.Д. Сахненко, І.Ю. Єрмоленко, М.С. Панкратьєва] // Вісник НТУ "ХП". – 2009. – № 21. – С.37 – 42. 5. Ведь М.В. Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей : монографія / М.В. Ведь, М.Д. Сахненко. – Харків: НТУ "ХП", 2010. – 280 с.

Надійшла до редколегії 15.05.10

УДК 541.138:620.193

**Д.А. ТКАЛЕНКО**, докт. хім. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ

**Ю.П. ВИШНЕВСЬКА**, НТУУ «КПІ», м. Київ

**М.В. БИК**, канд. хім. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ,

**М.Д. ТКАЛЕНКО**, канд. хім. наук, НТУУ «КПІ», м. Київ

## **ФАЗОВІ ЗАХИСНІ ШАРИ НА МЕТАЛАХ У ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ГУАНІДИНУ**

З використанням гравіметричного методу визначення швидкості корозії, вольтамперометрії та модифікованого методу поляризаційного опору встановлено, що похідні гуанідину ПГМГ і ПГМБ суттєво знижують швидкість корозії сталі в розчинах сірчаної кислоти. Гальмівний ефект обумовлений формуванням на поверхні металу фазових шарів з малорозчинних продуктів взаємодії ПГМГ і ПГМБ з катіонами заліза, що утворюються на межі розподілу метал/розчин. Особливості зміни корозійної поведінки металу в часі у присутності ПГМГ і ПГМБ визначаються сповільненою дифузійною стадією у фазовому шарі.

С использованием гравиметрического метода определения скорости коррозии, вольтамперометрии и модифицированного метода поляризационного сопротивления установлено, что производные гуанида ПГМГ и ПГМБ существенно снижают скорость коррозии стали в растворах серной кислоты. Эффект торможения обусловлен формированием на поверхности металла фазовых слоев с малорастворимых продуктов взаимодействия ПГМГ и ПГМБ с катионами железа, которые образуются на границы раздела металл/раствор. Особенности изменения коррозионного поведения металла во времени в присутствии ПГМГ и ПГМБ определяются замедленной диффузионной стадией в фазовом слое.

The steel corrosion in sulphuric acid solutions with addition of guanidine derivatives (polyhexamethyleneguanidine and polyhexamethylenebiguanidine) was studied with mass loss, voltammetric methods and modified method of polarization resistance. It has been shown that guanidine derivatives considerable reduce corrosion rate. A protective effect caused by layer of slightly soluble product formation, which formed at metal ions and guanidine derivatives interaction. The corrosion behavior of studied process can be explained by limiting diffusion stage of layer growth.